

レーヨンに対するアクリル酸エチルの 気相グラフト重合

鈴木公宏^{*}・木戸猪一郎^{**}・中沢重雅^{***}

Vapour Phase Grafting of Ethyl-acrylate onto Viscose Rayon

Kimihiko SUZUKI, Ichiro KIDO, Shigemasa NAKAZAWA

As in the preceding report, the vapour phase grafting of ethylacrylate onto viscose rayon using Ce ammonium nitrate as an initiator was studied and the influences of various conditions upon the graft reaction were investigated.

The carbonyl content of rayon cellulose was determined and the relation among carbonyl content of rayon, equilibrium graft amount and initiator concentration were elucidated.

The results obtained are as follows:

- (1) Grafting of ethylacrylate onto the rayon is nearly the reaction of first order and reaches at a constant graft amount (equilibrium graft amount).
- (2) In the relation between equilibrium graft amount and initiator concentration, maximum graft amount is obtained at 0.1~0.2 mol/l (40 °C, 50 mm Hg air).
- (3) If the initiator is used as 0.1 N HNO₃ solution, the maximum point of the graft amount shifts to about 0.05 mol/l and the maximum graft amount increases to some extent.
- (4) If air in the reaction vessel is replaced by nitrogen, equilibrium graft amount increases severalfold.
- (5) The apparent activation energy of the graft reaction obtained is 8.5 Kcal/mol in the temperature range of 30 °~50 °C.
- (6) Carbonyl content of the rayon which is pretreated and brought to the reaction condition without monomer, increases nearly from the initiator concentration corresponding to the maximum equilibrium graft amount.
- (7) With the increase of the graft amount, the breaking load of the grafted rayon decreases slightly, the extension increases, and the initial modulus decreases.

結 言

前報と同様の目的で、モノマーとしてアクリル酸エチル (EA) を用い、レーヨンに対する Ce 塩による気相グラフト重合¹⁾の研究を行ない、諸種の条件の影響を調べた。

実 験 方 法

アクリル酸メチル (MA) の場合と大体同様であるが、異なる点のみを記す。

(1) アクリル酸エチルの精製²⁾

市販のアクリル酸エチルをアクリル酸メチルの場合と同様に精製し、40 °C/80 mm Hg の留分を用いた。

MA と EA との特性を比較すると第1表のようである。

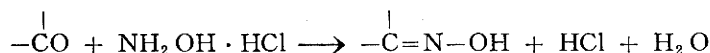
* 助 手 ** 教 授 *** 学 生 (現在山内ゴム工業KK)

第1表 MA と EA との特性の比較

	分子量	沸 点	40 °C の 蒸 気 圧	水 対 する 溶 解 度 (25 °C)
MA	86	80.9 °C	170mm Hg	5.2% (0.061 モル%)
EA	100	99.5	85	1.8% (0.018 ")

(2) セルロースのカルボニル基の定量³⁾

Ce 塩で前処理したセルロース中のカルボニル基を測るために、塩酸ヒドロキシルアミン (NH₂OH · HCl) を加えて次の反応で遊離される HCl を定量した。



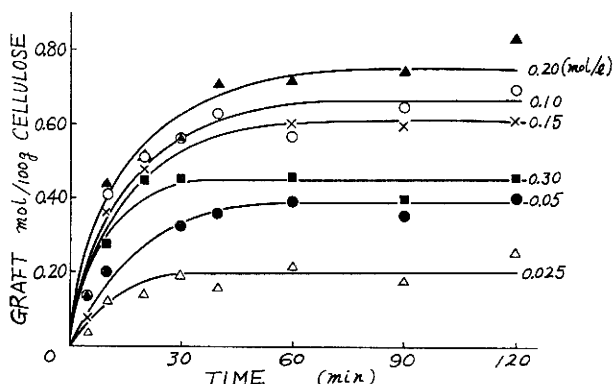
この場合の試薬としては、煮沸して空気を除いた蒸留水に、12.5 g の塩酸ヒドロキシルアミンと 1 N NaOH 20 ml とを加えて 1 l にしたものを用いる。

セルロース 1.5~2.0 g を精秤し、30 mm Hg (空気) の下でこれに上記試薬 200 ml を加えて 50 °C, 2 hr 反応させ、常温に冷却後その 100 ml をとって 0.1 N HCl で pH メーターを用いて滴定し、0.1 N HCl の滴加量と pH の変化との関係曲線を求める。別に空試験として 200 ml の試薬を同様に処理して、その中の 100 ml を滴定して同様の曲線を求める。両方の曲線において、曲線の変曲点 (pH 3.5) における 0.1 N HCl の所要量の差がセルロース中のカルボニル基に対応するとした。

実験結果および考察

(1) グラフト反応におよぼす触媒濃度の影響

前処理水溶液の触媒濃度をかえて、40 °C, 50 mm Hg (空気) で反応させた結果は第1, 2図のようであった。これによると 120 分では平衡グラフト率に達し、触媒濃度 0.2 mol/l 付近に平衡重量増加率、グラフト率の極大があり、これは MA の場合に比べてや



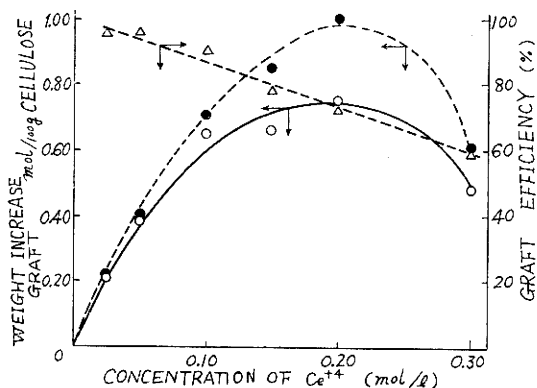
第1図 グラフト反応速度におよぼす触媒水溶液濃度の影響

や高濃度側にずれている。また平衡グラフト効率率は MA の場合と同様に触媒濃度と共に直線的に低下する。

(2) グラフト反応におよぼす触媒溶液中の HNO₃ の影響

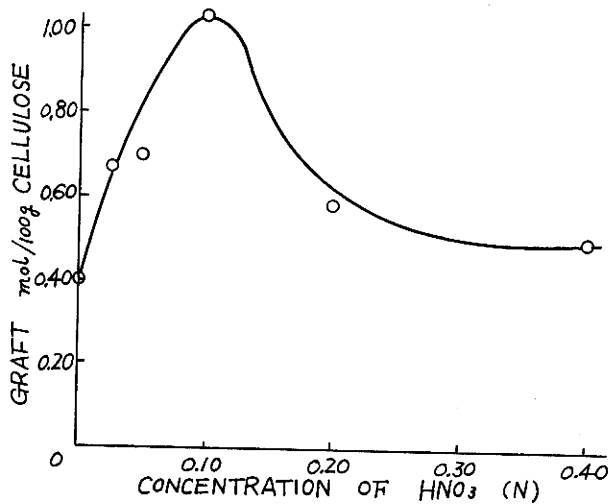
触媒の 0.1 N HNO₃ 溶液を用い、触媒濃度の影響を調べると、第3図のように触媒水溶液の場合に比べて、平衡グラフト率の極大が 0.05 mol/l 付近の低濃度側に移り、極大のグラフト率の値も上昇した。すなわち明らかに HNO₃ の好影響が現われている。

次に触媒濃度 0.05 mol/l において HNO₃ 濃度を 0~0.4 N にかえると、第4図のよう

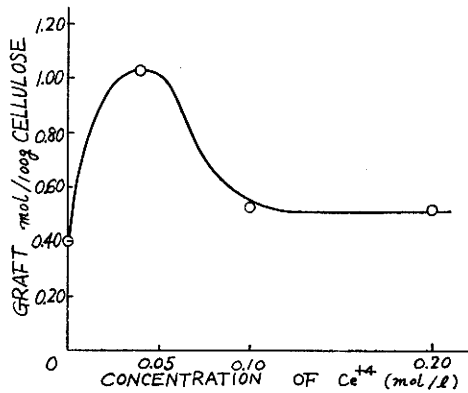


第2図 平衡重量増加率、グラフト率、グラフト効率と触媒水溶液濃度との関係

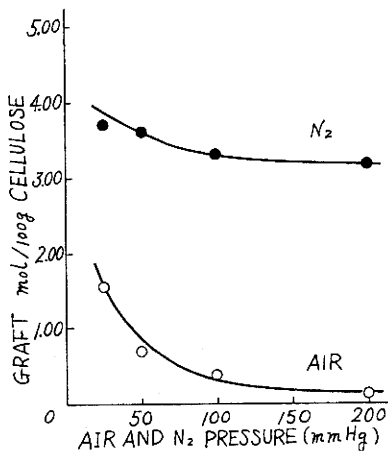
に 0.1 N 付近で平衡グラフト率の極大が現われる。



第3図 平衡グラフト率と触媒硝酸 (0.1N) 溶液濃度との関係



第4図 平衡グラフト率と触媒溶液 (0.05 mol/L) 中硝酸濃度との関係



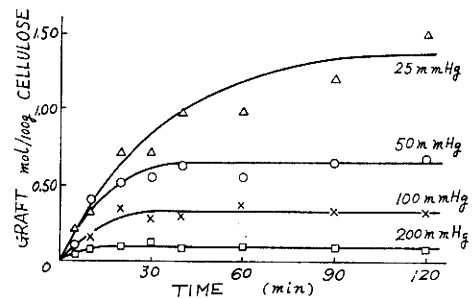
第6図 平衡グラフト率とふん囲気圧との関係

(3) グラフト反応におよぼすふん囲気の影響

触媒水溶液濃度 0.1 mol/l, 40 °Cにおいて空気圧を 20~200 mm Hg にかえたときのグラフト反応速度は第5図に, 平衡グラフト率と空気圧, 窒素圧との関係は第6図に示した。これらによると MA の場合と同様, モノマー蒸気の浸透の影響と空気中の酸素の影響とが現われており, 空気中に比べて窒素中においてはグラフト率が飛躍的に増加している。

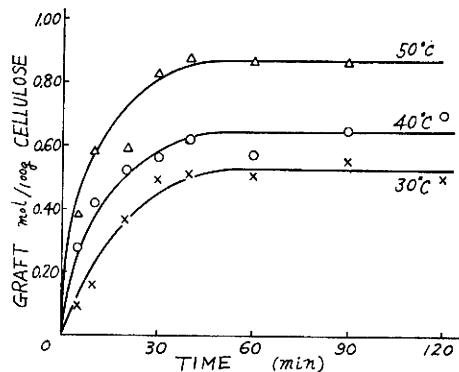
(4) グラフト反応におよぼす温度の影響

30 °, 40 °, 50 °C におけるグラフト反応速度曲線は第7図のようになり, 一次反応式を適用して $-\ln(1-x)$ を時間に対して図



第5図 グラフト率におよぼす空気圧の影響

示すると第8図のように3本の直線が得られた。それらから速度定数を求めて Arrhenius

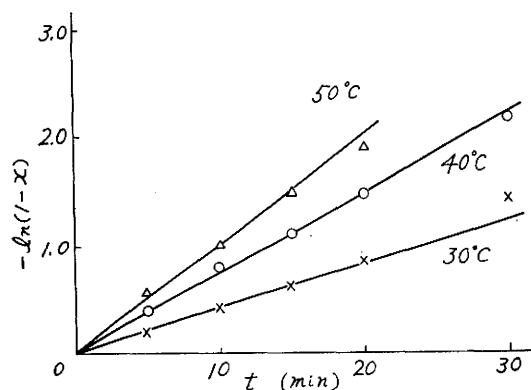


第7図 グラフト反応速度におよぼす温度の影響

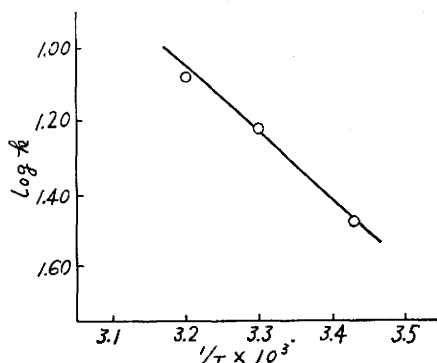
法により, 第9図から見かけの活性化エネルギーを計算すると 8.5 Kcal/mol が得られた。これは MA の 6.7 Kcal/mol より大きく,

分子量, 沸点, 水に対する溶解度などの関係

でMAよりもグラフトしがいであることを示すものと考えられる。



第8図 各種温度のグラフト反応に一次反応式の適用



第9図 見かけの活性化エネルギーの求め方

(5) レーヨンのカルボニル基の変化

レーヨンを各種濃度の触媒水溶液で前処理し、反応容器にモノマーを入れずに40°C, 50mm Hg (空気), 60分の条件で処理したときのカルボニル基の変化を第2表に示した。これはセルロース中のカルボニル基がグラフト反応に影響を支えるとのT. Todaの報告⁴⁾があることによる。

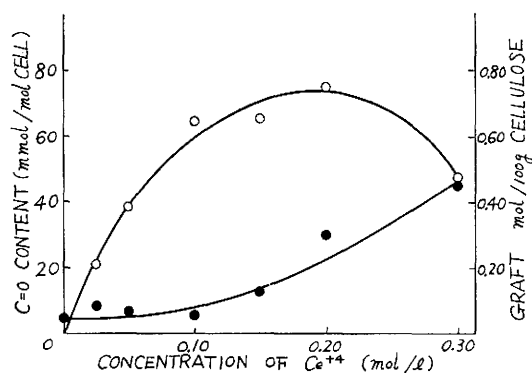
第2表 触媒水溶液濃度とレーヨンのカルボニル基との関係

触媒濃度 mol/l	0	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
カルボニル基 mmol/mol セルロース	4.6	8.9	7.0	5.9	13.4	30.0	45.0

次に触媒濃度 0.05 mol/l で HNO₃ 濃度をかえて前処理したレーヨンを、同様に反応容器にモノマーを入れずに 40°C, 50 mm Hg, 60分処理したときのカルボニル基は次のようであった。

第3表 触媒溶液 (0.05 mol/l) 中の HNO₃ 濃度とセルロースのカルボニル基との関係

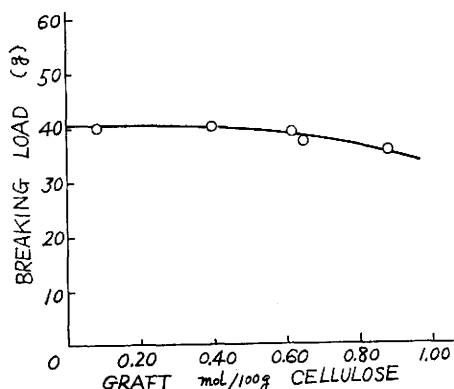
HNO ₃ 濃度 N	0	0.025	0.05	0.10	0.20	0.40
カルボニル基 mmol/mol セルロース	4.6	7.4	8.4	15.4	19.3	21.4



第10図 セルロースのカルボニル基、平衡グラフト率と触媒水溶液

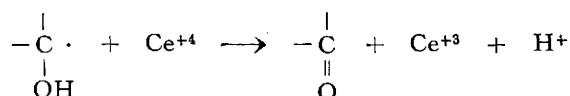
グラフト率が極大をとる触媒濃度以上でグラフト率が低下するのは、セルロースのカルボニル基含有量

平衡グラフト率、カルボニル基を触媒水溶液濃度に対して図示すると第10図のようになり、



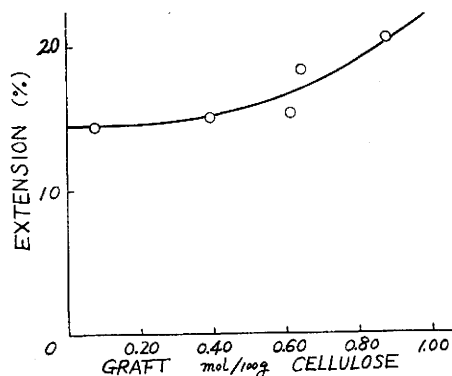
第11図 グラフト・レーヨンの強力とグラフト率との関係

の増大とも関係があるものと考えられる。例えば次式のような。

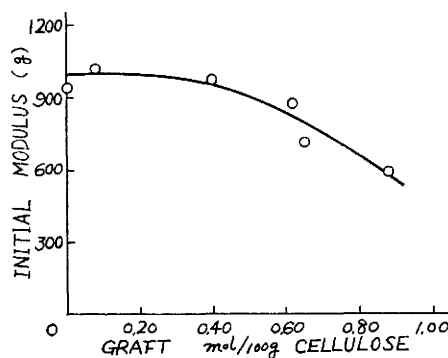


(6) グラフト・レーヨンの機械的性質

グラフト・レーヨン単繊維の強力は第11図のようにグラフト率と共にやや低下する傾向にあり、伸度は第12図のように強度と反対にグラフト率と共に上昇する傾向にあり、ヤング率は第13図のようにグラフト率と共に漸減した。



第12図 グラフト・レーヨンの伸度とグラフト率との関係



第13図 グラフト・レーヨンのヤング率とグラフト率との関係

総 括

(1) 40 °C, 50 mm Hg (空気) において触媒水溶液濃度 0.20 mol/l 付近に平衡グラフト率の極大がある。

(2) 同様にして、触媒の 0.1 N HNO₃ 溶液の場合は平衡グラフト率の極大が 0.05 mol/l 付近に移り、極大のグラフト率の値も上昇する。

(3) 触媒水溶液濃度 0.1 mol/l, 40 °C において、空気圧を低下するほど平衡グラフト率が上昇し、空気を窒素でおきかえると数倍に上昇する。

(4) 触媒水溶液濃度 0.1 mol/l, 50 mm Hg (空気) において 30 °~50 °C のグラフト反応は一次反応式にあてはまり、見かけの活性化エネルギー 8.5 Kcal/mol が得られた。

(5) 前処理して空反応させたレーヨンのカルボニル基含有量は、触媒水溶液濃度 0.15 mol/l 付近から急速に増加し、この点は平衡グラフト率が極大を示すときの触媒濃度と大体一致する。

また触媒濃度 0.05 mol/l のとき、HNO₃ 濃度 0.05~0.1 N からカルボニル基が急速に増加し、この点も平衡グラフト率が極大をとる点と大体一致する。

(6) グラフト・レーヨン単繊維の機械的性質とグラフト率との関係は、強力はやや低下し、伸度は増加し、ヤング率は低下する。

文 献

- 1) G. Mino and S. Kaizerman; J. Polymer Sci., **31**, 242 (1958)
- 2) 大橋, 鈴木; 高分子実験学講座, **9**, 128 (1957)
- 3) U. Ströle; Makromol. Chem., **20**, 19 (1956)
- 4) T. Toda; J. Polymer Sci. **58**, 411 (1962)

(受理年月日 昭和38年10月4日)